

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 25 January 2001 (25.01.01)	
International application No. PCT/EP00/05455	Applicant's or agent's file reference 9928392-Wguc
International filing date (day/month/year) 14 June 2000 (14.06.00)	Priority date (day/month/year) 22 June 1999 (22.06.99)
Applicant REMKE, Stefan et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 09 December 2000 (09.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer S. Mafla Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 9928392-Wguc	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05455	International filing date (day/month/year) 14 June 2000 (14.06.00)	Priority date (day/month/year) 22 June 1999 (22.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 13/34, 13/18, B01J 4/04, 10/00		
Applicant MERCK PATENT GMBH		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 09 December 2000 (09.12.00)	Date of completion of this report 20 August 2001 (20.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/05455

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-14 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-16 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the drawings:
pages _____ 1/2,2/2 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	3, 6-8, 10-16	YES
	Claims	1, 2, 4, 5, 9	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**1. Novelty and Inventive Step (PCT Article 33(2) and (3)).**

Reference is made to the following documents:

D1: US-A-2 829 710

D2: EP-A-0 369 117

D3: US-A-4 925 647

D4: DE-C-39 16 643

- 1.1. The present application does not meet the requirements of PCT Article 33(2) because the subject matter of Claims 1, 2, 4, 5 and 9 is not novel. Document D1 discloses a spray drying method and a spray drying system containing a porous reaction pipe in an outer tube. At the upper end of the tube is positioned a nozzle for atomizing the metallic solution to be dried. At the lower end is positioned the gas outlet. By means of a conduit that is attached between the reaction pipe and the outer tube, hot gases are fed in which then enter the reaction space through the porous reaction pipe. The reaction pipe consists of a porous ceramic material or a sintered metal alloy. Thus the subject matter of Claims 1, 2, 4, 5 and 9 is not novel with respect to D1.

Moreover, a person skilled in the art would know from combining D1 with D2 that the system disclosed in D1 would also be suitable for spray pyrolysis.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 1.2. The present application does not meet the requirements of PCT Article 33(3) because the subject matter of Claims 3, 6-8 and 10-16 does not involve the requisite inventive step.

- 1.2.1. Document D1, which is considered to be the closest prior art and which also solves the problem of deposits on the reactor wall and the avoidance of particle agglomerates, discloses a porous temperature resistant reaction pipe with a pore diameter of between 20-160 μm . The reaction pipe claimed in dependent Claim 3 differs from the reaction pipe disclosed in D1 in that it has a pore diameter of 1-5 μm . This change in the pore diameter appears to a person skilled in the art to be obvious and lacking any particular technical effect.

Moreover, heat resistance to 1200° C is defined in dependent Claim 3. It is clear to a person skilled in the art that reaction pipes for spray drying must have a high level of heat resistance, up to 1200° C for example.

Thus the subject matter of Claim 3 does not involve the requisite inventive step.

- 1.2.2. A nozzle plate having a piezo-electric oscillator is also disclosed in dependent Claims 6 and 7.

Document D3 discloses a process for producing metallic oxides. An ultrasonic atomizer is used together with a nozzle to feed the metallic oxide solutions into the reaction pipe. Whether a piezo-electric oscillator or an ultrasonic atomizer is used appears to be irrelevant to the solution of the problem addressed. What is essential is that small, defined droplets reach the reaction space. The size of the holes in the nozzle plate appears to be simple for a person skilled in the art to determine by means of tests.

By combining documents D1 and D3, a person skilled in the art would therefore arrive at the subject matter of Claims 6 and 7 without exercising inventive skill.

- 1.2.3. A gas permeable, porous, heat resistant reaction pipe is disclosed in document D1. It has a pore diameter of between 20-160 μm .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The reaction pipe claimed in Claim 8 differs from the reaction pipe disclosed in D1 in that the pores have a diameter of 1-5 μm and it is heat resistant to 1200° C. This smaller pore diameter appears to a person skilled in the art to be obvious and lacking any particular technical effect. Moreover, it is clear to a person skilled in the art that reaction pipes for spray drying must have a high level of heat resistance, up to 1200° C for example.

Thus the subject matter of Claim 8 does not involve the requisite inventive step.

- 1.2.4. The method claimed in Claims 10-16 differs from the method disclosed in D1 in that the metallic salt solutions are atomized by means of a piezo-ceramic oscillator, that extra energy can be added by combustion and that the wall of the reactor pipe can be cooled by the gas penetrating from outside.

Document D3 discloses a process for producing metallic oxides. An ultrasonic atomizer is used together with a nozzle to feed the metallic oxide solutions into the reaction pipe. Whether a piezo-electric oscillator or an ultrasonic atomizer is used appears to be irrelevant to the solution of the problem addressed. What is essential is that small, defined droplets reach the reaction space.

Document D4 discloses a process for producing ceramic powder from metallic oxides in which a gas is burned simultaneously to generate extra energy.

The person skilled in the art appears to be aware of the fact that the wall of the reaction pipe can be cooled by the gas penetrating from outside, if necessary.

By combining documents D1, D3 and D4, a person skilled in the art would thus arrive at the subject matter of Claims 10-16 without exercising inventive skill.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. On page 1, line 11, is the expression “[1]”. What is meant by this is not stated.
2. “Fig. 1” is incorrectly stated on page 9, line 33.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Clarity (PCT Article 6)

1. It emerges in the description, on page 3, lines 4-5 and page 5, lines 9-16 and 26-27, for example, that the following feature is essential for the definition of the invention:

the reaction pipe consists of a **porous** material.

Since independent Claim 1 does not include this feature, the claim does not meet the requirements of PCT Article 6 in conjunction with PCT Rule 6.3(b), which state that every independent claims must contain all of the technical features which are necessary for the definition of the invention.

2. Claims 14-16 do not meet the requirements of PCT Article 6 because the subject matter for which protection is sought is not clearly defined. These claims attempt to define the subject matter in terms of the result to be achieved, and in doing so merely state the problem addressed.
These claims do not include any additional features that limit the claimed method.

3. The description on page 2, lines 25-37, does not fall within the scope of the present claims. The feature "the **gas outlet** is located at the end opposite the atomization system" is missing. This contradiction between the claims and the description leads to doubts with regard to the subject matter for which protection is sought, and consequently the claims are not clear (PCT Article 6).

4. The description on page 4, lines 4-18, does not fall within the scope of the present claims, since it is stated on page 11: "...with the preheated **if necessary**...gas...". In the corresponding Claim 10, however, the gas must be preheated. This contradiction between the claims and the description leads to doubts with regard to the subject matter for which protection is sought, and consequently the claims are not clear (PCT Article 6).

5. In Claim 9, the jacket connection is called "gas connection" instead of "jacket connection".

THIS PAGE BLANK (USPTO)

T 16

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 23 AUG 2001

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9928392-Wguc	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05455	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 22/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01B13/34		
Anmelder MERCK PATENT GMBH		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erteilung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 09/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 20.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 </div> </div>	Bevollmächtigter Bediensteter Werner, H Tel. Nr. +49 89 2399 8571



THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-14 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-16 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/2,2/2 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05455

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	3, 6-8, 10-16
	Nein: Ansprüche	1, 2, 4, 5, 9
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-16
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

SEKTION V

1. Neuheit und erfinderische Tätigkeit (Art. 33(2) und (3) PCT).

1.1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US-A-2 829 710

D2: EP-A-0 369 117

D3: US-A-4 925 647

D4: DE 39 16 643 C

- 1.1. Der vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Anforderungen des Artikels 33(2) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 1, 2, 4, 5 und 9 nicht neu ist. Dokument D1 offenbart ein Sprühtrocknungsverfahren und eine Sprühtrocknungsanlage enthaltend ein poröses Reaktionsrohr in einem Außenrohr. Am oberen Rohrende ist eine Düse für die Zerstäubung der zu trocknenden Metalllösung platziert. Am unteren Ende ist der Gasauslaß platziert. Mittels eines Leitungsrohrs, die zwischen dem Reaktionsrohr und dem Außenrohr mündet, werden heiße Gase zugeführt die dann durch das poröse Reaktionsrohr im Reaktionsraum gelangen. Das Reaktionsrohr besteht aus einem porösen keramischen Material oder einer gesinterten Metalllegierung. Daher ist der Gegenstand der Ansprüche 1, 2, 4, 5 und 9 nicht neu gegenüber D1.
- Ferner würde der Fachmann durch eine Kombination von D1 mit D2 wissen, daß die Anlage offenbart in D1 sich auch für die Sprühpyrolyse eignen würde.
- 1.2. Der vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Anforderungen des Artikels 33(3) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 3, 6-8 und 10-16 nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht.
- 1.2.1. Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird und auch die Probleme mit Ablagerungen an der Reaktorwand und die Vermeidung von Partikelagglomeraten löst, offenbart ein poröses temperaturbeständige Reaktionsrohr mit Porendurchmesser zwischen 20-160 µm. Die Reaktionsröhre beansprucht im abhängigen Anspruch 3 unterscheidet sich vom Reaktionsrohr offenbart in D1 dadurch, daß sie eine Porendurchmesser von 1-5 µm hat. Diese

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Änderung des Porendurchmessers scheint dem Fachmann naheliegend und ohne einen besonderen technischen Effekt zu sein. Ferner ist im abhängigen Anspruch 3 eine Temperaturbeständigkeit bis 1200°C festgelegt. Es ist dem Fachmann klar, daß Reaktionsrohre für Sprühtrocknung eine hohe Temperaturbeständigkeit, wie z.B. bis 1200°C, besitzen müssen. Daher beruht der Gegenstand des Anspruchs 3 nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit.

- 1.2.2. In den abhängigen Ansprüchen 6 und 7 wird ferner eine Düsenplatte mit einem piezoelektrischen Oszillator beansprucht.

Dokument D3 offenbart einen Prozeß für die Herstellung von Metalloxide. Für die Zufuhr der Metalloxidlösungen im Reaktionsrohr wird ein Ultraschallzerstäuber zusammen mit einer Düse verwendet. Für das zu lösende Problem scheint es keine Bedeutung zu haben, ob ein piezoelektrischer Oszillator oder ein Ultraschallzerstäuber verwendet wird. Hauptsache ist, daß kleine, definierte Tröpfchen im Reaktionsraum gelangen. Die Größe der Löcher in der Düsenplatte scheint für den Fachmann durch Versuche einfach herausfindbar.

Der Fachmann würde somit durch Kombination von den Dokumenten D1 und D3 zum Gegenstand der Ansprüche 6 und 7 ohne erfinderisches Zutun gelangen.

- 1.2.3. Ein gasdurchlässiges, poröses, hitzebeständiges Reaktionsrohr ist im Dokument D1 offenbart. Es hat einen Porendurchmesser zwischen 20-160 µm.

Die Reaktionsröhre beansprucht in Anspruch 8 unterscheidet sich vom Reaktionsrohr offenbart in D1 dadurch, daß die Poren einen Durchmesser von 1-5 µm haben und bis 1200°C temperaturbeständig ist. Dieser kleinere Porendurchmesser scheint dem Fachmann naheliegend und ohne einen besonderen technischen Effekt zu sein. Ferner ist es dem Fachmann klar, daß Reaktionsrohre für Sprühtrocknung eine hohe Temperaturbeständigkeit, wie z.B. bis 1200°C, besitzen müssen.

Daher beruht der Gegenstand des Anspruchs 8 nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit.

- 1.2.4. Das Verfahren beansprucht in den Ansprüchen 10-16 unterscheidet sich vom Verfahren offenbart in D1 dadurch, daß die Metallsalzlösungen mittels eines piezokeramischen Oszillators zerstäubt werden, das extra Energie durch Verbrennung zugegeben werden kann, und daß die Wand der Reaktionsröhre durch das von außen durchtretende Gas gekühlt werden kann.

Dokument D3 offenbart ein Prozeß für die Herstellung von Metalloxide. Für die

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zufuhr der Metalloxidlösungen im Reaktionsrohr wird ein Ultraschallzerstäuber zusammen mit einer Düse verwendet. Für das zu lösende Problem scheint es keine Bedeutung zu haben, ob ein piezoelektrischer Oszillator oder ein Ultraschallzerstäuber verwendet wird. Hauptsache ist, daß kleine, definierte Tröpfchen im Reaktionsraum gelangen.

Dokument D4 offenbart ein Prozeß für die Herstellung von Keramikpulvern aus Metalloxide wobei gleichzeitig ein Gas verbrennt wird um extra Energie zu erzeugen.

Der Fachmann scheint von der Tatsache bewußt zu sein, daß die Wand der Reaktionsröhre falls erforderlich durch das von außen durchtretende Gas gekühlt werden kann.

Der Fachmann würde somit durch Kombination von den Dokumenten D1, D3 und D4 zum Gegenstand der Ansprüche 10-16 ohne erfinderisches Zutun gelangen.

SEKTION VII

- 2.1. Auf Seite 1, Zeile 11, steht "[1]". Es geht nicht hervor, was damit gemeint ist.
- 2.2. Auf Seite 9, Zeile 33, heißt es inkorrekt "Fig. 1".

SEKTION VIII

- 3. Klarheit (Art. 6 PCT).
 - 3.1. Aus der Beschreibung, z.B. auf Seite 3, Zeilen 4-5 und Seite 5, Zeilen 9-16 und 26-27, geht hervor, daß das folgende Merkmal für die Definition der Erfindung wesentlich ist: Die Reaktionsröhre besteht aus einem **porösen** Material.
Da der unabhängige Anspruch 1 dieses Merkmal nicht enthält, entspricht er nicht dem Erfordernis des Artikels 6 PCT in Verbindung mit Regel 6.3 b) PCT, daß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten muß, die für die Definition der Erfindung wesentlich sind.
 - 3.2. Die Ansprüche 14-16 entsprechen nicht den Erfordernissen des Artikels 6 PCT,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

weil der Gegenstand des Schutzbegehrens nicht klar definiert ist. In den Ansprüchen wird versucht, den Gegenstand durch das zu erreichende Ergebnis zu definieren; damit wird aber lediglich die zu lösende Aufgabe angegeben. Zur Beseitigung dieses Mangels erscheint es erforderlich, die für die Erzielung dieses Ergebnisses notwendigen technischen Merkmale in die Ansprüche aufzunehmen. Diese Ansprüche enthalten keine zusätzliche für das beanspruchte Verfahren begrenzende Merkmale.

- 3.3. Das auf Seite 2, Zeilen 25-37 beschriebene Darstellung fällt nicht unter die vorliegenden Ansprüche. Das Merkmal "am gegenüberliegende Ende vom Zerstäubungssystem befindet sich der **Gasauslaß**" fehlt. Dieser Widerspruch zwischen den Ansprüchen und der Beschreibung führt zu Zweifeln bezüglich des Gegenstandes des Schutzbegehrens, weshalb die Ansprüche nicht klar sind (Artikel 6 PCT).
- 3.4. Das auf Seite 4, Zeilen 4-18 beschriebene Darstellung fällt nicht unter die vorliegenden Ansprüche da es auf Zeile 11 heißt "...mit dem **gegebenfalls** vorgeheizten...Gas..". Im entsprechenden Anspruch 10 muß das Gas jedoch vorgeheizt werden. Dieser Widerspruch zwischen den Ansprüchen und der Beschreibung führt zu Zweifeln bezüglich des Gegenstandes des Schutzbegehrens, weshalb die Ansprüche nicht klar sind (Artikel 6 PCT).
- 3.5. Im Anspruch 9 wird der Mantelstutze statt "Mantelstutze" "Gasstutze" genannt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsverfahren sowie Anlage zur Durchführung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsverfahren zur Herstellung von anorganischen Oxiden und Mischoxiden oder Pulvermaterialien sowie eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Viele Pigmente (z.B. TiO_2), Keramiken (SiO_2 , Al_2O_3) und Spezialchemikalien (ZnO_2) werden heute in einer Größenordnung von einigen Millionen Tonnen pro Jahr durch Flammen- Aerosoltechnologie hergestellt [1]. Eine spezielle Form der Flammen- Aerosoltechnologie ist die Sprühpyrolyse, bei der eine PrecursorSalzlösung z.B. direkt in eine Flamme oder in die heißen Verbrennungsgase einer Flamme fein verdüst wird. Dabei verdampft zunächst das Lösungsmittel, z.B. Wasser. Die auskristallisierten Salze werden dann thermisch so zersetzt, daß entweder ein Metalloxid als fester Rückstand verbleibt (z.B. bei Zersetzung von Nitraten) oder das bei der Zersetzung entstehende Metallion von gasförmigem Sauerstoff oxidiert wird. In anderen Prozessen werden die dispersen Produkte aus gasförmigen Edukten in heißer Atmosphäre, z.B. in einem Plasma, synthetisiert. In jedem Fall entstehen feinste Feststoffpartikel, die durch einen Staubabscheider von der Gasströmung abgetrennt und als Produkt gewonnen werden. Qualitätsmerkmal der Pulver ist dabei u.a. eine möglichst definierte Korngrößenverteilung, ein möglichst hoher Dispersionsgrad, eine möglichst exakte Stöchiometrie von Mehrkomponentenprodukten, und ein möglichst gegen Null gehender Anteil an "harten Agglomeraten", die z.B. durch das Zerstäubersystem und die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Temperatur beeinflussbar sind.

Während des Transportes können die Partikeln durch Thermophorese oder Diffusion aus der Gasströmung an der Reaktorwand abgeschieden werden und zu ernststen Betriebsproblemen führen [Pratsinis, S.E.: Flame aerosol synthesis of ceramic powders. In- Progress in Energy and Combustion Science 24 Nr. 3 (1998), 197 - 221].

Derzeit werden durch Sprühpyrolyse Precursorpulver für die Herstellung von Hochtemperatursupraleitern nach einem Verfahren hergestellt, das in bei-

spielsweise in DE 39 16 643 C1 beschrieben ist. Dieses und ähnliche Verfahren weisen im Betrieb folgende Probleme auf:

- 5 1. Pulverige Ablagerungen an der Reaktorwand müssen in zeitlichen Abständen entfernt werden, wodurch der Betrieb der Anlage unterbrochen werden muß.
- 10 2. Aufgrund des Einsprühens in eine Flamme, welche unterschiedliche Temperaturzonen aufweist, reagieren die Lösungströpfchen unter unterschiedlichen Bedingungen. Dadurch wird die Qualität des Produktes (Stöchiometrie, harte Agglomerate) gemindert.
- 15 3. Durch die breite Größenverteilung der Tröpfchen, die durch das Zerstäubersystem vorgegeben ist, fällt auch die Korngrößenverteilung des als Pulver anfallenden Produkts breit aus und weist einen Überkornanteil auf, durch den die Produktqualität u.U. gemindert wird.

20 Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die genannten Nachteile nicht aufweist. Gleichzeitig ist es auch Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung zur Verfügung zu stellen, wodurch einerseits Ablagerungen an den Wänden der Anlage vermieden werden, und wodurch es gleichzeitig ermöglicht wird, ein möglichst Agglomerat-freies Produkt mit einer definierten Korngrößenverteilung herzustellen, das eine homogene stöchiometrische Zusammensetzung aufweist.

- 25 Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch eine Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage, welche vertikal oder horizontal aufgebaut sein kann und die sich dadurch auszeichnet, daß
- a) eine Reaktionsröhre (1) in einem Außenrohr (2) aus hitzebeständigen Stahlblech so untergebracht ist, daß sich zwischen den beiden Rohren ein
 - 30 Ringraum bildet, wobei
 - b) sich an einem Ende der Rohre ein Zerstäubungssystem (3) befindet und
 - c) ein oder mehrere Mantelstutzen (5) in den Ringraum münden
 - d) gegebenenfalls Gaseintrittsschlitz oder -düsen (6) und (7) auf der Höhe des Zerstäubungssystems in die Reaktionsröhre münden.
 - 35 e) die Gaseintrittsschlitz oder -düsen gem. d) durch verschiedene Formen von Gasbrennern ersetzt werden können

f) das Zerstäubungssystem aus einer oder mehreren Ein- oder Mehrstoffdüsen Düsen besteht

5 Die Reaktionsröhre dieser Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage besteht aus einem hitzebeständigen, porösen Material.

10 Gegenstand der Erfindung ist somit eine Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage, die eine Reaktionsröhre aus einem bis zu 1200 °C temperaturbeständigen porösen Material aufweist, welches einen Porendurchmesser von 1 bis 5 µm aufweist.

Vorzugsweise besteht das temperaturbeständige poröse Material aus hitzebeständigen Metall-Legierungen oder geeigneten keramischen Materialien.

15 Insbesondere handelt es sich bei diesem Material um hitzebeständige Metallsinter-, Metallmaschen- oder Metallfliesmedien.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage deren Zerstäubungssystem aus einer Düsenplatte besteht, auf die die Zertropfungsenergie mit einem piezokeramischen Oszillator übertragen wird, wodurch eine monodisperse Tropfenverteilung entsteht.

25 Als geeignete Düsenplatten können in der erfindungsgemäßen Anlage Düsenplatten mit Bohrungen mit einem Durchmesser von 10 bis 40 µm eingebaut sein.

30 Insbesondere ist auch die Reaktionsröhre aus einem gasdurchlässigen, bis zu 1200 °C temperaturbeständigen porösen Material, welches einen Porendurchmesser von 1 bis 5 µm aufweist, Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

35 Das Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsverfahren, wird erfindungsgemäß durchgeführt, indem Gas durch einen Mantelstutzen (5) in einen Ringraum geleitet wird, der aus einer Reaktionsröhre (1) und einem Außenrohr (2) gebildet wird, das eingeleitete Gas durch das poröse Material der Reaktionsröhre in den Reaktionsraum strömt, wodurch sich ein

von der Mantelfläche abgewandter Gasstrom bildet, der wiederum ein Absetzen gebildeter Partikel auf der Fläche verhindert.

5 Weiterhin wird eine Lösung oder Suspension eines Metallsalzes oder eine Mischung von Metallsalzen oder eine Metallsalzlösung die suspendierte, unlösliche Partikeln einer metallhaltigen Verbindung, z.B. Metalloxide, enthält, in gewünschtem stöchiometrischen Verhältnis mittels eines Zerstäubungssystems (3), z.B. bestehend aus einer Düsenplatte, auf die die Zertropfungsenergie mit einem piezokeramischen Oszillator übertragen wird, fein verteilt in Form eines mondispersen Sprays in die
10 Reaktionsröhre (1) eingetragen, wo es mit dem gegebenenfalls vorgeheizten durch die poröse Wand der Reaktionsröhre einströmenden Gas zusammentrifft und entweder im Gasstrom zu einem Pulver mit gleichmäßiger Korngrößenverteilung getrocknet wird und mit dem Gasstrom am Ende der Reaktionsröhre ausgetragen wird oder
15 durch Zufuhr von zusätzlicher Prozessenergie im Gasstrom zur Zersetzung oder Reaktion gebracht wird, wobei letztere exotherm sein kann, und das gebildete Reaktionsprodukt als feinteiliges Pulver mit dem Gasstrom am Ende der Reaktionsröhre ausgetragen wird.

20 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Wand der Reaktionsröhre während der exothermen Reaktion ständig durch das von außen durchtretende Gas gekühlt.

25 Weiterhin kann, falls dieses erforderlich ist, während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzliche Prozessenergie durch Verbrennung eines Gases mit einem Oxidationsmittel zugeführt werden, wobei entweder
eine Luftzufuhr von außen über den Mantelstutzen (5) und die Gaszugabe von innen über Gasstutzen und Eintrittsschlitze oder Düsen oder
30 Gasbrenner (6) und (7) erfolgt oder
die Gaszugabe von außen (5), die Luftzufuhr von innen über Gasstutzen und Eintrittsschlitze oder Düsen oder Gasbrenner (6) und (7) erfolgt, oder indem
die durch den Mantelstutzen (5) zugeführte Luft elektrisch aufgeheizt
35 wird, durch die poröse Wand strömt und mit dem durch den Gasstutzen und Eintrittsschlitze oder Düsen oder Gasbrenner (6) und (7) zugegebe-

nen Brenngasstrom exotherm reagiert und die Reaktionstemperatur erhöht.

5 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Pulvermaterialien mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,1 bis 10 µm erhalten.

10 Wie bereits aus der Aufgabenstellung zu erkennen ist, beziehen sich Merkmale der vorliegenden Erfindung insbesondere auf Veränderungen von bereits bekannten Sprühyrolyseverfahren und zielen auf die Lösung der geschilderten Betriebsprobleme. Im Einzelnen sind dies:

15 1. Die Ausführung des Reaktionsrohres als poröse Wand, die von einem Gas durchströmt wird, wodurch von der Wand abgewandter Gasstrom entsteht und ein ansetzen von Partikeln verhindert wird (Fig. 1).

2. Die Vorbehandlung und Führung der im Prozeß verwendeten Gase zur gezielten Beeinflussung des Prozesses und der Produktqualität.

20 3. Die Verwendung eines bekannten Spraysystems für die Herstellung oxidischer Pulver auf Basis von ein- oder mehrkomponentigen Metalloxiden, welches dadurch gekennzeichnet ist, das es eine sehr enge Größenverteilung bei großer Feinheit der Tröpfchen erzeugt, wodurch die Produktqualität günstig beeinflußt werden kann.

25 Erfindungsgemäß wird anstatt eines Rohrreaktors aus einem temperaturbeständigen Stahlblech ein zylindrisches Rohr aus einem porösen, stabilen Material konzentrisch in einem Mantelrohr angebracht. Geeignete Materialien für diesen Zweck können solche sein, die für Heißgasfilterkerzen verwendet
30 werden, wie beispielsweise Metallsinter- Metallmaschen- oder Metallfließmedien. Diese Materialien bestehen aus hitzebeständigen Metallegierungen, die eine Temperaturbeständigkeit bis zu 1200 °C aufweisen. Eine aus einem solchen Material bestehende Reaktionsröhre (1) wird in einem Mantelrohr (2)
35 aus hitzebeständigem Stahlblech derart untergebracht, daß sich zwischen den beiden Röhren ein Ringraum bildet. An einem Ende der wahlweise vertikal oder horizontal stehenden Röhren befindet sich das Zerstäubersystem (3), und am gegenüberliegenden Ende der Gasauslaß (4). Vorzugsweise wird

die erfindungsgemäße Anlage vertikal errichtet und das Zerstäubersystem am oberen Ende angebracht, so daß das gebildete Produkt mit dem Gasstrom am unteren Ende ausgetragen werden kann. Durch einen geeigneten Staubabscheider, z.B. Filter, Elektrofilter, Zyklon o.ä. wird der heiße Gasstrom von den gebildeten Partikeln befreit. Als Filtersystem kann ein beliebiges, für diesen Zweck geeignetes System eingesetzt werden.

Ein durch Stutzen (5) in den Ringraum eingeleitetes Gas durchströmt das poröse Medium gleichmäßig durch die Mantelfläche und verhindert so, daß sich Partikeln aus der Heißgasströmung auf der Wandung absetzen. Der Reaktor wird also wie eine Filterkerze in ständiger Abreinigung betrieben.

Die somit zur Verfügung gestellte Anlage zeichnet sich gegenüber früheren Versuchen zur Lösung der beschriebenen Probleme durch einen einfacheren Aufbau aus. Vergleichsweise sei hier auf die in den beiden Patenten DE 42 14 725 C2 und DE 42 14 722 C2 verwendete Anlage hingewiesen, wobei eine Abscheidung an der Reaktorwand durch eine Inertgasschicht vermieden werden soll. Die Inertgasschicht wird erzeugt, indem durch speziell geformte Ringspalte in der Reaktorwand ein Inertgasstrom eingebracht wird, der über den Coandaeffekt an der Reaktorwand anliegt.

Im Gegensatz dazu beruht in der erfindungsgemäßen Anlage die Verhinderung der Partikelablagerung auf der Ausbildung eines von der Wand weg gerichteten Strömungsfeldes.

Durch Vorbehandlung und Führung der Prozeßgase läßt sich der Prozeß gezielt beeinflussen. Es ergeben sich prinzipiell folgende Möglichkeiten:

1. Reiner elektrischer Betrieb des Prozesses

Durch die Stutzen (5) wird elektrisch vorgeheiztes Gas, z. B. durch einen elektrischen Lufterhitzer vorgeheizte Luft, in den Ringraum eingeleitet, das durch die poröse Wand in den Reaktionsraum eintritt.

Je nach Bedarf können mehrere solcher Mantelstutzen mit Gas unterschiedlicher Temperatur beschickt werden. Gegebenenfalls kann das Reaktionsrohr gezielt segmentiert werden, um das Temperaturprofil im Reaktionsraum und auch die Durchströmung bestimmter Rohrsegmente beeinflussen zu können.

Die Reaktionstemperatur bei dieser Fahrweise ist wegen der Materialbeständigkeit auf maximal 1200 °C begrenzt und kann in diesen Grenzen frei geregelt werden.

5 2. Reiner Verbrennungsbetrieb

10 In diesem Fall wird die Prozeßenergie durch Verbrennung eines Gases (z.B. Erdgas oder H₂) mit einem Oxidationsmittel (z.B. Luft) bereitgestellt. Dabei werden die Reaktanden dem Reaktionsrohr getrennt zugegeben. Bei Erreichen der Zündbedingungen reagieren sie exotherm miteinander. Es bereitet
15 keine Probleme, wenn möglicherweise bei dieser Fahrweise die Reaktionstemperatur die maximale Materialtemperatur von 1200 °C überschreitet, da die Reaktorwand durch den hinzutretenden Gasstrom ständig gekühlt wird. Die Regelung der Reaktionstemperatur kann über die Luftverhältniszahl der Verbrennung oder über die zugeleitete Gasmenge erfolgen. Dabei ergeben
15 sich grundsätzlich folgende Möglichkeiten der Prozeßführung:

- I. Luftzugabe- von außen durch Mantelstutzen (5), Gaszugabe von innen über Gasstutzen und Eintrittsschlitz bzw. Düsen oder Gasbrenner (6),(7).
- 20 II. Gaszugabe von außen durch Mantelstutzen (5), Luftzugabe von innen über Gasstutzen und Eintrittsschlitz bzw. Düsen oder Gasbrenner (6),(7).

25 Gegebenenfalls kann dem Brenngasstrom zusätzlich zu der dem Reaktor über den Mantel zuströmenden Luft ein Teilluftstrom über die Lufteintrittsschlitze, Düsen oder Gasbrenner zugegeben werden, um die Verbrennung des Gases günstig zu beeinflussen.

30 3. Kombierter Elektro-/Verbrennungsbetrieb

35 Dieses Verfahren besteht aus einer Kombination des unter 1. und 2. beschriebenen Betriebs der Anlage. Hier kann der durch den Mantelstutzen (5) aufgegebene Luftstrom elektrisch vorgeheizt werden. Dieser Heißgasstrom kann dann mit dem durch den Gasstutzen (6) und die Eintrittsschlitze, Düsen oder Gasbrenner (7) zugegebenen Brenngasstrom exotherm reagieren

und somit die Reaktionstemperatur erhöhen. Diese Fahrweise ermöglicht sowohl eine sichere Zündung durch Vorwärmung des Oxidationsmittels über die Zündtemperatur als auch eine luftzahlunabhängige Regelung der Reaktionstemperatur durch elektrische Beeinflussung der Vorwärmtemperatur.

5

Prinzipiell sind die beiden unter 1 und 2 genannten Fahrweisen mit Vorwärmung von Luft bzw. Gas möglich.

10

Eine Betriebsweise wie unter 3. beschrieben hat gegenüber der unter 1. beschriebenen den Vorteil, daß eine höhere Reaktionstemperatur erreichbar ist. Gegenüber einer Betriebsweise wie unter 2. hat die letzte Variation den Vorteil einer sicheren Zündung.

15

Neben der beschriebenen erfindungsgemäßen Führung der Gasströme kann die vorliegende Anlage mit einer oder mehreren Ein- oder Mehrstoffdüsen oder mit einem Spraysystem, wie in Brenn, G.- Heliö, T.- Durst, F.: A new apparatus for the production of monodisperse sprays at high flow rates. In: Chemical Engineering Science 52 Nr. 2 (1997), 237 – 244 und Brenn, G.- Durst, F. - Tropea, C.: Monodisperse Sprays for various purposes - their production and characteristics. In-. Part. Part. Syst. Charact. 13 (1996), 179 – 185, beschrieben, ausgerüstet werden, das auf dem Prinzip des Rayleigh'schen Strahlzerfalls auf Grund hochfrequenter Anregung basiert.

20

25

Dieses System ermöglicht es, ein monodisperses Spray zu erzeugen. Die Zertropfungsenergie wird durch die Anregung einer Düsenplatte mit einem piezokeramischen Oszillator übertragen, auf der die Flüssigkeitssäule ansteht. Die Düsenplatte ist mit Bohrungen versehen, die mit Laserstrahlen gebohrt werden können und Durchmesser bis hinab zu 10 µm aufweisen können. Wahlweise können Düsenplatten mit unterschiedlichen Bohrungen eingesetzt werden. Es können solche mit Durchmessern von 10 bis 40 µm eingesetzt werden. Erfahrungsgemäß ist es jedoch so, daß die Produktqualität um so besser ist, je kleiner der Lochdurchmesser der eingesetzten Düsenplatte ist. Üblicherweise beträgt der Tropfendurchmesser der versprühten Lösungen ca. das 2-fache des Bohrungsdurchmessers. Minimal kann also auf diese Weise ein Tropfendurchmesser von 20 µm erzielt werden, was feiner ist als die Tropfen der meisten konventionellen Düsensysteme. Für die

30

35

Sprayerzeugung in Sprühpyrolyseprozessen weist daher diese Düse folgende Vorteile auf:

- Es ist kein Zerstäubungsgas erforderlich.
- Es wird eine monodispers Tropfengrößenverteilung erzielt.
- Es können beliebig gebohrte Düsenmuster auf der Düsenplatte angebracht sein.
- Es können Düsenplatten mit großer Fläche eingesetzt werden.
- Es können Sprays mit feinsten Tropfendurchmessern erzeugt werden bei großen Durchsätzen.

Die enge Tropfenverteilung bei hoher Feinheit beeinflusst die Partikelgrößenverteilung des Produktes in vorteilhafter Weise, so daß feinste Pulvermaterialien mit einer gleichmäßigen Korngrößenverteilung erzeugt werden können.

Die Variabilität bei der Gestaltung der Düsenplatte und die Tatsache, daß die Zerstäubung ohne zusätzliches Gas realisiert werden kann, ermöglicht eine optimale Anpassung des Systems an die Verwendung der Anlage als Sprühpyrolyseanlage.

Entsprechende Versuche haben die besondere Eignung des beschriebenen Systems bei der Herstellung von keramischen Pulvern durch Sprühpyrolyse gezeigt.

Mit den gegebenen Informationen ist es dem Fachmann möglich, je nach Bedarf unterschiedliche Variationen der beschriebenen Anlage zu verwirklichen, die in unterschiedlichster Betriebsweise jeweils angepasst an das gewünschte Produkt gefahren werden können. Dementsprechend fallen in den Schutzbereich dieser Erfindung nicht nur die in dieser Anmeldung speziell beschriebenen Ausführungsformen der Anlage und des Verfahrens sondern auch deren in einfacher Weise durchführbaren Abänderungen.

Fig. 1 zeigt eine mögliche Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage. Mit den Ziffern (1) bis (7) bezeichneten Teile der Anlage sind folgende:

- (1) Reaktionsröhre
- (2) Außenrohr
- (3) Zerstäubungssystem

- (4) Gasauslaß
- (5) Mantelstutzen
- (6) Gasstutzen
- (7) Eintrittsschlitz bzw. -Düsen oder Gasbrenner für Reaktionsgas

5

Beispiele

10

Apparatur und Durchführung

15

Als Apparatur dient ein vertikal angeordneter Rohrreaktor von 200cm Länge und 40cm Außendurchmesser. Die innen konzentrisch angebrachte Reaktionsröhre hat einen Innendurchmesser von 20cm und besteht aus dem gesinterten Pulver einer hitzebeständigen Metalllegierung (Hastelloy X®). Am Kopfende befindet sich ein Gasbrenner, der, je nach Betriebsart, über Stutzen mit Brenngas und Verbrennungsluft versorgt werden kann. Im Zentrum des Brenners befindet sich ein Hüllrohr, durch das eine Zerstäubungslanze in das Reaktionsrohr geschoben werden kann. Am unteren Ende mündet das Reaktionsrohr in ein Heißgasfilter. Die den Ringraum speisenden Mantelstutzen sind mit elektrischen Lufterhitzern versehen, so daß die zuströmende Luft auf maximal 900°C vorgeheizt werden kann. Die Metallsalzlösung wird mit der Zerstäubungslanze in den vorgeheizten Reaktor eingesprüht. Das erhaltene Pulver wird in dem nachgeschalteten Heißgasfilter gesammelt.

25

Die zu versprühende Metallsalzlösung bestand aus Nitraten der Elemente Pb, Bi, Sr, Ca, Cu, die in folgendem Mischungsverhältnis mit einer geringen Menge Salpetersäure in Wasser gelöst wurden:

30

35

Metallsalz	Einwaage [kg/kg]
Pb(NO ₃) ₂	0.022
Bi(NO ₃) ₃ *5H ₂ O	0.155
Sr(NO ₃) ₂	0.079
Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	0.095
Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	0.145
HNO ₃	0.087
Wasser	0.583

Durch dieses Mischungsverhältnis ergibt sich ein Molverhältnis der in der Lösung enthaltenen Metalle von Pb_{0,33}Bi_{1,80} Sr_{1,87} Ca_{2,00} Cu_{3,00}.

Die Lösung sollte durch Versprühen in den oben beschriebenen Reaktor und Erhitzung mit Verdampfung des Wassers und teilweiser Zersetzung der Metallnitratre in ein teilweise oxidisches Pulver überführt werden, welches in engen Grenzen (Abweichungen < 5 % von der theoretisch ermittelten Stöchiometrie) die gleiche Stöchiometrie aufweist, wie die Me-Nitratlösung. Auf diese Weise sollte ein teilweise oxidisches Precursorpulver zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern erhalten werden.

Beispiel 1

In drei Testläufen wurde die Me-Nitratlösung mit einer Zweistoffdüse bei einer Dosierung von 3.5, 5 und 12.5 kg/h über eine Dauer von jeweils 8 Stunden in den Reaktor versprüht. Der Reaktor wurde dabei ausschließlich über die elektrischen Lufterhitzer beheizt. Der in den in den Ringraum eintretenden Luftstrom (76 kg/h) wurde dadurch auf eine Temperatur von 700°C, gemessen am oberen Ende des Ringraumes, erwärmt. Die heiße Luft drang durch das poröse Reaktionsrohr und mischte sich mit dem Sprühnebel, wodurch das Wasser aus den Tröpfchen verdampfte und sich die entstandenen Metallnitratpartikeln teilweise zer-

setzten. Die Zersetzung zeigte sich während des Prozesses in den NO_x-
 Gehalten, die im Abgas der Apparatur gemessen wurden. Als wesentli-
 che Prozeßdaten wurden der Lösungsmassenstrom dm/dt_{Lsg} , die Tem-
 peratur im Ringraum des oberen Reaktorteils T_o und die Temperatur im
 Verbindungsrohr zwischen Reaktor und Heißgasfilter (T_f) gemessen. Die
 nachfolgende Tabelle zeigt die mittleren Meßwerte.

Testlauf Nr.	dm/dt_{Lsg}	T_o	T_f
1	3,5	700	450
2	5	700	440
3	12	700	380

Eine Untersuchung des Reaktionsrohres nach jedem Testlauf zeigte, daß die
 Rohrwandung jeweils absolut frei von Pulverbelägen war. Das erhaltene Pul-
 ver wurde auf harte Agglomerate, Morphologie, Glühverlust und Stöchiome-
 trie untersucht. Da es für die Analyse einzelner harter Agglomerate kein zu-
 verlässiges Meßverfahren gibt, wurde eine größere Pulverprobe mit einem
 Löffelspatel über ein Blatt Papier gestrichen. Bei Vorhandensein von harten,
 größeren Partikeln zeigen sich dabei normalerweise Spuren in der geglätte-
 ten Pulveroberfläche. Da solche Spuren nicht beobachtet wurden kann dar-
 auf geschlossen werden, daß keine harten Agglomerate im Pulver vorhanden
 sind. Die übrigen Analysen zeigt die nachfolgende Tabelle. Die Stöchiometrie
 ist als Molzahl gemäß der o.a. Summenformel angegeben.

Testlauf Nr.	Glühverlust	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
1	27 Gew-%	0.324	1.763	1.872	2.003	3.038
2	29 Gew-%	0.330	1.771	1.855	2.011	3.032
3	32 Gew-%	0.333	1.777	1.862	2.012	3.016

Erwartungsgemäß zeigte sich ein steigender Glühverlust mit zunehmendem Lösungsdurchsatz, da der größte Teil der angebotenen Wärme für die Wasserverdampfung verbraucht wird. Der theoretische Glühverlust der reinen Me-

5 Nitratmischung (wasserfrei) beträgt ca. 50 Gew-%. Die Abweichungen der Stöchiometrie gegenüber der eingesetzten Lösung lagen bei allen Elementen und Testläufen $\leq 2\%$.

Die Morphologie der entstandenen Partikel wurde durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb. 1). Es zeigten sich Primärpartikeln mit einem

10 Durchmesser von überwiegend zwischen 1 und $10\mu\text{m}$, die eine hohlkugelige, teils schwammartige Struktur aufweisen.

Beispiel 2

Bei einem weiteren Testlauf wurde der am Kopf des Reaktors angebrachte Gasbrenner mit $6\text{ m}^3/\text{h}$ Wasserstoff und Luft in einem leicht überstöchiometrischen Verhältnis betrieben. Der Reaktormantel wurde wiederum mit 76 kg/h Luft beaufschlagt, die bei diesem Testlauf mit den elektrischen Lufther-

15 zern jedoch nur auf 250°C , gemessen am oberen Ende des Ringraumes, erwärmt wurde. Die Lösung wurde mit einem Massenstrom von 5 kg/h mittels der oben erwähnten Zweistoffdüse über eine Dauer von 8 Stunden direkt in die Wasserstoffflamme gesprüht. Die Temperatur zwischen Reaktor und Fil-

20 ter betrug dabei im Mittel 520°C . Auch bei diesem Testlauf zeigten sich keinerlei Ablagerungen an den Reaktorwandungen.

Das Pulver wurde den gleichen Analysen unterzogen, wie in Beispiel 1 beschrieben. Dabei zeigte der Löffeltest leichte Spuren in der Oberfläche des verstrichenen Pulvers, die auf einige wenige härtere, vermutlich in der heißen Flamme angeschmolzene Agglomerate schließen lassen. Die übrigen Analy-

25 sen zeigen einen niedrigeren Glühverlust und eine größere Abweichung der Stöchiometrie von > 3 aber $< 5\%$ gegenüber der eingesetzten Lösung. Beides ist auf die intensivere Erwärmung der Tröpfchen in der heißen Flamme zurückzuführen.

35

Testlauf Nr.	Glühverlust	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
4	12 Gew-%	0.327	1.785	1.827	1.961	3.099

Die Abbildung 2 zeigt gegenüber Beispiel 1 eine ganz unterschiedliche Morphologie. Unregelmäßige Primärpartikeln mit Durchmessern z.T. weit unterhalb 1 μm sind zu mehr oder weniger festen Aggregaten zusammengelagert.

5

10

15

20

25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage, dadurch gekennzeichnet, daß in einer vertikal oder horizontal aufgebauten Anlage
- a) eine Reaktionsröhre (1) in einem Außenrohr (2) aus hitzebeständigen Stahlblech so untergebracht ist, so daß sich zwischen den beiden Röhren ein Ringraum bildet, wobei sich
- 10 b) an einem Ende der Rohre ein Zerstäubungssystem (3) befindet und am gegenüberliegenden Ende der Gasauslaß (4), während
- c) ein oder mehrere Mantelstutzen (5) in den Ringraum, wahlweise in Höhe des Zerstäubungssystems oder über die Länge der Anlage verteilt mündet/n und
- 15 d) gegebenenfalls Gaseintrittsschlitze oder -düsen (6) und (7), u.U. auch in Form eines Gasbrenners auf der Höhe des Zerstäubungssystems in die Reaktionsröhre münden.
2. Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsröhre aus einem hitzebeständigen, porösen Material besteht.
- 20 3. Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsröhre aus einem bis zu 1200 °C temperaturbeständigen porösen Material besteht, welches einen Porendurchmesser von 1 bis 5 µm aufweist.
- 25 4. Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das temperaturbeständige poröse Material aus hitzebeständigen Metall-Legierungen oder geeigneten keramischen Materialien besteht.
- 30 5. Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsröhre aus hitzebeständigen Metallsinter-, Metallmaschen- oder Metallfließmedien besteht.
- 35

6. Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zerstäubungssystem aus einer Düsenplatte besteht, auf die die Zertropfungsenergie mit einem piezokeramischen Oszillator übertragen wird.
- 5 7. Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsanlage gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsenplatte Bohrungen von 10 bis 40 μm aufweist.
- 10 8. Reaktionsröhre aus einem gasdurchlässigen, bis zu 1200 °C temperaturbeständigen porösen Material, welches einen Porendurchmesser von 1 bis 5 μm aufweist
- 15 9. Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß Gas durch einen Gasstutzen (5) in einen Ringraum geleitet wird, der aus einer Reaktionsröhre (1) und einem Außenrohr (2) gebildet wird, das eingeleitete Gas durch das poröse Material der Reaktionsröhre in den Reaktionsraum strömt, wodurch sich ein von der Mantelfläche abgewandter Gasstrom bildet, der ein Absetzen gebildeter Partikel auf der Fläche verhindert.
- 20 10. Sprühpyrolyse- oder Sprühtrocknungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung oder Suspension eines Metallsalzes oder eine Mischung von Metallsalzen oder eine Metallsalzlösung die suspendierte, unlösliche Partikeln einer metallhaltigen Verbindung, z.B.
- 25 Metalloxide, enthält in gewünschtem stöchiometrischen Verhältnis mittels eines Zerstäubungssystems (3), bestehend aus einer Düsenplatte, auf die die Zertropfungsenergie mit einem piezokeramischen Oszillator übertragen wird, fein verteilt in Form eines mondispersen Sprays in die Reaktionsröhre (1) eingetragen wird, wo es mit dem vorgeheizten durch die poröse Wand der Reaktionsröhre einströmenden Gas zusammentrifft und
- 30 entweder im Gasstrom zu einem Pulver mit gleichmäßiger Korngrößenverteilung getrocknet wird und mit dem Gasstrom am Ende der Reaktionsröhre ausgetragen wird oder
- 35 durch Zufuhr von zusätzlicher Prozessenergie im Gasstrom zur Zersetzung oder Reaktion gebracht wird, wobei letztere exotherm sein kann,

und das gebildete partikelförmige Produkt mit dem Gasstrom am Ende der Reaktionsröhre ausgetragen wird.

- 5 11. Verfahren gemäß der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Wand der Reaktionsröhre während der exothermen Reaktion ständig durch das von außen durchtretende Gas gekühlt wird.
- 10 12. Verfahren gemäß dem Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, daß statt des beschriebenen Zerstäubungssystems eine oder mehrere Ein- oder Mehrstoffdüsen als Zerstäuber dienen.
- 15 13. Verfahren gemäß der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzliche Prozessenergie durch Verbrennung eines Gases mit einem Oxidationsmittel zugeführt wird, wobei entweder eine Luftzufuhr von außen über den Mantelstutzen (5) und die Gaszugabe von innen über Gasstutzen und Eintrittsschlitz (6) und (7) oder die Gaszugabe von außen (5) und die Luftzugabe von innen über Gasstutzen und Eintrittsschlitz (6) und (7) erfolgt, oder 20 die durch den Mantelstutzen (5) zugeführte Luft elektrisch aufgeheizt wird, durch die poröse Wand strömt und mit dem durch den Gasstutzen und den Eintrittsschlitz (6) und (7) zugegebenen Brenngasstrom exotherm reagiert und die Reaktionstemperatur erhöht.
- 25 14. Verfahren gemäß der Ansprüche 9 bis 13 dadurch gekennzeichnet, daß Pulvermaterialien mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,1 bis 10 µm erhalten werden.
- 30 15. Verfahren gemäß der Ansprüche 9 bis 14 dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Pulvermaterialien keine harten Agglomerate enthalten
- 35 16. Verfahren gemäß der Ansprüche 9 bis 14 dadurch gekennzeichnet, daß der Molmassenanteil einer beliebigen Komponente des erhaltenen Pulvermaterials gegenüber dem entsprechenden Molmassenanteil in der Precursorlösung um maximal 1,5 % bezogen auf den entsprechenden Molmassenanteil in der Precursorlösung abweicht.

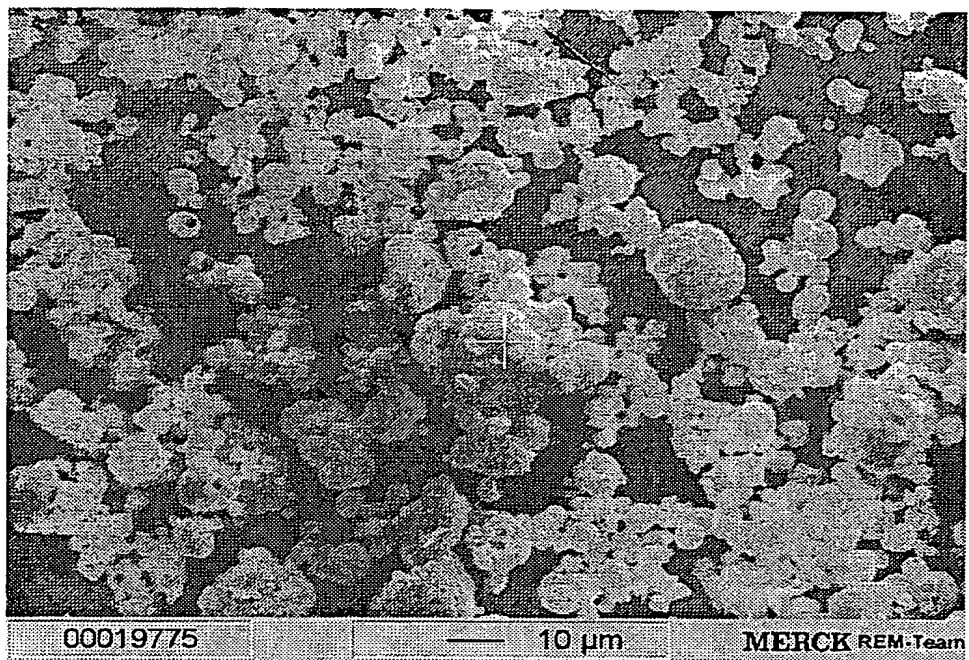
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Abb.: 1:

5

10

15



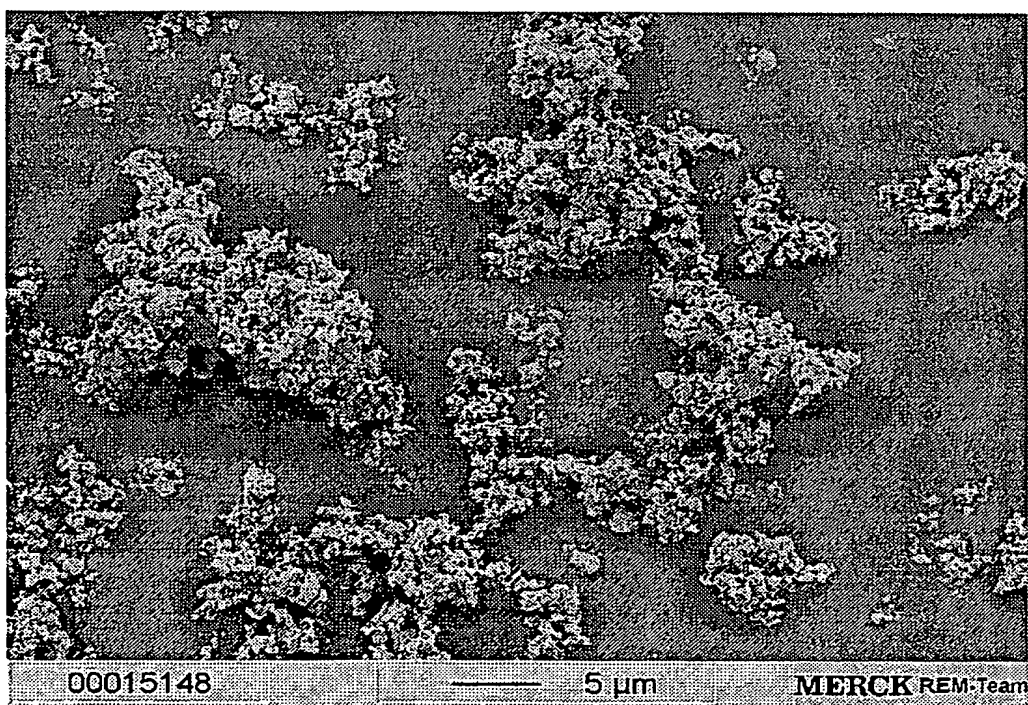
20

Abb.: 2

25

30

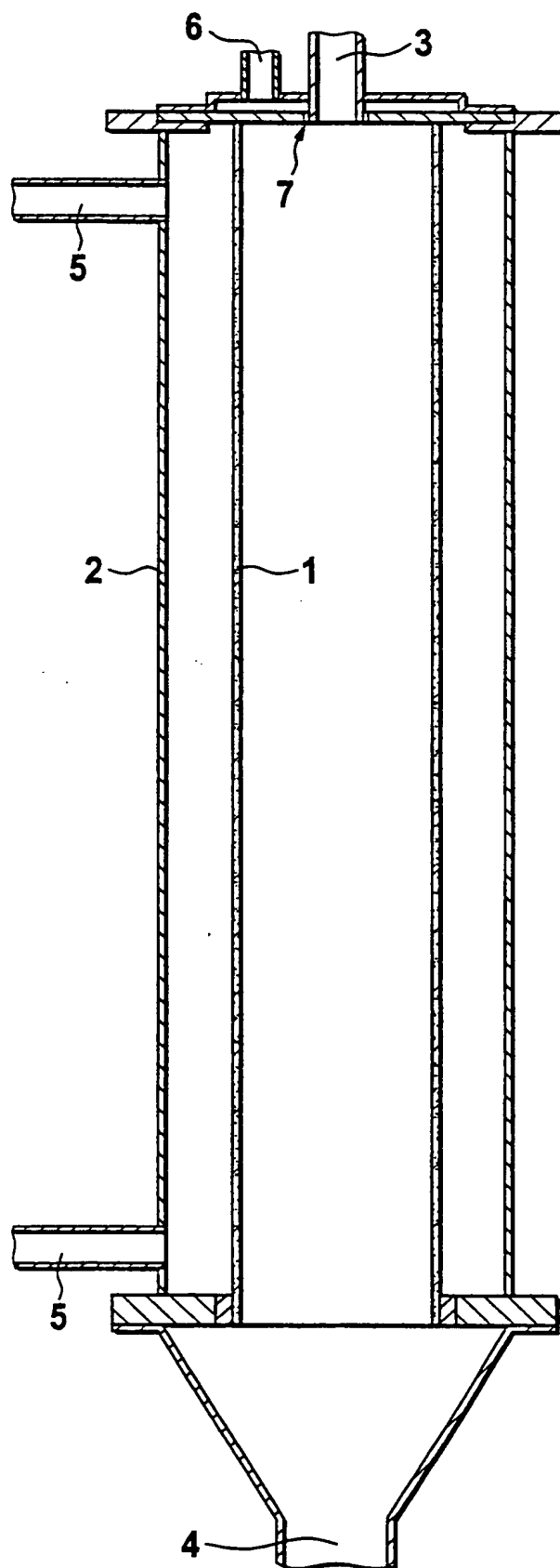
35



THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 2

Abb.: 3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B13/34 C01B13/18 B01J4/04 B01J10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 829 710 A (PAASCH) 8 April 1958 (1958-04-08) the whole document	1,2,4,5, 8-11, 14-16
Y		1,2,4,5, 8-11, 14-16
Y	EP 0 369 117 A (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP) 23 May 1990 (1990-05-23) the whole document	1,2,4,5, 8-11, 14-16
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 2000

Date of mailing of the international search report

11/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05455

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 01, 28 February 1995 (1995-02-28) & JP 06 277497 A (KAO CORP), 4 October 1994 (1994-10-04) abstract	8
A	US 4 925 647 A (KIRCHHOEFER HERMANN) 15 May 1990 (1990-05-15) the whole document	6,7
A	DE 39 16 643 C (MERK PATENT) 3 January 1991 (1991-01-03) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05455

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2829710 A	08-04-1958	BE 508315 A CH 297391 A DE 921318 C FR 1051565 A GB 710975 A NL 77547 C	31-03-1954 18-01-1954
EP 0369117 A	23-05-1990	US 5081102 A JP 2137708 A	14-01-1992 28-05-1990
JP 06277497 A	04-10-1994	NONE	
US 4925647 A	15-05-1990	DE 3632396 A DE 3764752 D EP 0261590 A JP 63089407 A	31-03-1988 11-10-1990 30-03-1988 20-04-1988
DE 3916643 C	03-01-1991	DE 59006848 D WO 9014307 A EP 0473621 A JP 3014442 B JP 5502008 T	22-09-1994 29-11-1990 11-03-1992 28-02-2000 15-04-1993

THIS PAGE BLANK (USPTO)